



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 36 353 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 1/37

②1 Aktenzeichen: 195 36 353.1
②2 Anmeldetag: 29. 9. 95
④3 Offenlegungstag: 3. 4. 97

DE 195 36 353 A 1

⑦1 Anmelder:
Ritter, Günter, Dr., 32257 Bünde, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤4 Antimikrobielle saure Reiniger zur Auflösung von Kalk und anderen Krusten oder Belägen

⑤7 Die vorliegende Erfindung beschreibt antimikrobielle saure Reiniger, die in einem Reinigungsgang verkeimte und mit Krusten und Belägen verunreinigte Oberflächen von Gefäßen, Geräten, Anlagen, Maschinen, Bedarfsartikeln, Rohrsystemen usw. von den Verschmutzungen befreien und für hygienisch einwandfreie Verhältnisse sorgen. Den erfindungsgemäßen Mitteln, den antimikrobiellen sauren Reinigern, liegt folgendes Prinzip zugrunde: Sie basieren auf der Kombination eines optimierten, wirkungsstarken Säuresystems, bestehend aus Al^{3+} -, Fe^{3+} -Salzen, anorganischen und organischen Säuren einzeln oder kombiniert, mit anionischen Tensiden, wie z. B. Fettalkoholsulfaten, -sulfonaten einzeln oder kombiniert, in Form fester oder flüssiger Zubereitungen bzw. Reiniger. Die so gewonnenen flüssigen Konzentrate oder deren Anwendungslösungen stellen klare, trübungs- und niederschlagsfreie, meist wäßrige Lösungen dar. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften lassen sich die beschriebenen doppelunktionalen Reiniger zur mikrobiziden Entkalkung von Tee- und Kaffeemaschinen, Waschmaschinen und Geschirrspülern, zur mikrobiziden Reinigung und Krusten- bzw. Belagslösung im Haushalt, in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, und insbesondere auch zur Reinigung von Bierleitungen in der Brauerei und Gastronomie einsetzen. Neben weiteren, oben beschriebenen Verwendungsmöglichkeiten ist der Einsatz von Natriumlaurylsulfat-haltigen Säuresystemen bzw. deren Anwendungslösungen zur ...

DE 195 36 353 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

1. Problemstellung, Stand der Technik

1.1. Verkeimungsprobleme mit Krusten, Belägen

Glatte Oberflächen lassen sich mit antimikrobiellen Behandlungen relativ einfach keimfrei machen, sind aber in Bereichen, die mit mehr oder weniger komplexen wäßrigen Lösungen, z. B. Trink- und Abwasser, Lebensmittel- und Obstsaften, Getränken wie z. B. Bier, organischen Flüssigkeiten wie z. B. Urin, in Kontakt kommen, eher die Ausnahme. Meist liegen auf den Kontaktflächen Beläge oder Krusten vor, wie z. B. Kalk, Wasserstein, Oxalsteine, Bierstein, Urinstein usw., die eine sehr gute Besiedlungsoberfläche für Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Hefen) darstellen, insbesondere, da solche Beläge meist porös sind und daher auch im Inneren besiedelt werden können. Einfache Reinigungsverfahren wie die nicht antimikrobielle, reine Krustenlösung oder die Oberflächendesinfektion ohne Auflösung von Krusten können diese Probleme in einem Schritt nicht beseitigen.

1.2. Stand der Technik

Zur Auflösung von Kalk und anderen Krusten sind vielfältige Mittel und Verfahren bekannt, z. B. (Schnell-) Entkalker für Tee- und Kaffeemaschinen, Wasch- und Geschirrspülmaschinen. Desinfizierende Zusätze, die die unter 1.1. aufgezeigten Probleme beseitigen können, fehlen diesen Produkten. Andererseits sind aus der Milchwirtschaft, sowie der Getränke- und Lebensmittelindustrie Produkte zur Oberflächendesinfektion bekannt, die anorganische oder organische Säuren und anionische Tenside enthalten.

Es ist bekannt, daß anionische Tenside, wie z. B. Fettalkoholsulfate oder Alkyl-Aryl-Sulfonate bei niedrigen pH-Werten (< 3) bereits in Konzentrationen um 200 mg/l (0,02%) gute mikrobizide Wirkungen aufweisen.

Bei den oben erwähnten sauren Oberflächendesinfektionsmitteln ist die Säure lediglich zur Einstellung des gewünschten tiefen pH-Wertes zugefügt. Die Potenz solcher Produkte zur Kalklösung oder Krustenauflösung ist nicht ausreichend, und wohl auch nicht beabsichtigt. Neben der Säurekonzentration sind auch die Art der eingesetzten Säuren bzw. deren Zusammensetzung bei sauren Mischungen nicht auf eine gute Krusten- oder Kalklösung hin optimiert. Moderne Kalklösermischungen werden nicht berücksichtigt. Weiterhin sind diese Produkte häufig getrübt, d. h. die anionischen Tenside liegen nicht in klarer Lösung vor, so daß eine optimale Mikrobizidie nebst einer rückstandsfreien Einwirkung ebenfalls nicht sichergestellt ist.

In der Regel werden nur entweder anorganische Säuren oder organische Säuren, aber nicht Gemische aus diesen Säuretypen eingesetzt.

Bei der Verwendung von Fettalkoholsulfaten, die hydrolyse-labil sind, ist die Langzeitstabilität in Lösung nicht gewährleistet. Die durch Hydrolyse gebildeten Fettalkohole wirken nicht mehr antimikrobiell.

Praktisch alle üblichen sauren mikrobiziden Reiniger werden mit Leitungswasser gemischt und in verdünnter Form eingesetzt. Dabei kommt es durch Unverträglichkeitsreaktionen zwischen den anionischen Tensiden und den Härtebildnern im Verdünnungswasser häufig zu

Trübungen, Ausfällungen, die die Reinigungswirkung stark beeinträchtigen.

2. Erfindungsgemäße Lösung der beschriebenen Probleme

Die nachfolgend erläuterten Mittel und deren Anwendung lösen die unter 1. beschriebenen Probleme.

2.1. Formulierungsprinzip der erfindungsgemäßen Mittel

Den Mitteln liegt folgendes Prinzip zugrunde

- Auswahl eines wirkungsvollen Säuresystems zur Kalk- und Krustenlösung.
- Zumischen eines gut geeigneten, lösungs- und anwendungskompatiblen Tensids in optimaler Konzentration, um die zusätzliche Funktion, die antimikrobielle Wirkung, parallel zur Entkalkung einzubringen.

2.1.1. Erfindungsgemäß eingesetzte Säuresysteme

a) Al^{3+} , Fe^{3+} -haltige Säuresysteme

Während bei Verwendung von Alkylbenzolsulfonaten durch Reaktion mit den M^{3+} -Kationen in jedem Falle trübe, niederschlaghaltige und damit ungeeignete, saure und mikrobizide Reiniger gebildet werden, lassen sich durch den Einsatz von Fettalkoholsulfaten, -phosphaten und -sulfosuccinaten bzw. von deren ethoxylierten Derivaten M^{3+} -unempfindliche, klare, langzeitstabile Reinigersysteme aufbauen.

Folgende Säuresysteme sind möglich:

- Ausschließlich Al^{3+} -, Fe^{3+} -Salze wie z. B. die Chloride, Nitrate, Sulfate, Hydrogensulfate, Amidosulfonate. Beim Auflösen in Wasser werden die $M^{3+}(H_2O)_6$ -Komplexe gebildet, die als schwache Säuren fungieren.
- Optimierte Gemische der Fe^{3+} - und Al^{3+} -Salze mit anorganischen Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Na-Hydrogensulfat, Amidosulfonsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphon- und Phosphinsäure.
- Optimierte Gemische der oben aufgelisteten Al^{3+} - und Fe^{3+} -Salze mit organischen Säuren, wie z. B. Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure, Apfelsäure, Traubensäure, Zuckersäuren (Mono- und Dicarbon-Säuren von Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen), organischen Phosphonsäuren (z. B. 2-Phosphonobutan-1,2,4-Tricarbonsäure; 1-Hydroxyäthan-1,1-Dimethylen-Phosphonsäure u. a.).
- Optimierte Gemische der oben aufgelisteten Al^{3+} - und Fe^{3+} -Salze mit Kombinationen der darunter aufgezählten anorganischen Säuren und der organischen Säuren.

b) Anorganische Säuren allein

Hier werden alle unter 2.1.1, Punkt a) aufgeführten Säuresysteme eingesetzt.

c) Organische Säuren allein

Stabile, nicht trübende Anwendungslösungen von an-

ionischen Tensiden mit den unter 2.1.1., Punkt a) aufgeführten organischen Säuren in Ca^{2+} -haltigen Wässern sind in der Regel erst mit großen Überschüssen an anionischen Detergentien ($> 0,2$ bis $0,5\%$) herstellbar. Eine Ausnahme stellt beispielsweise Glycolsäure dar.

Unter den anionischen Tensiden bilden ethoxylierte Fettalkoholsulfate, die aufgrund ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Härtebildnern auch bei kleinen Tensidkonzentrationen ($\leq 0,02\%$) mit organischen Säuren klare Anwendungslösungen zulassen, eine Ausnahme.

d) Optimierte Gemische aus anorganischen Säuren und organischen Säuren

Alle unter 2.2. 1 a) beschriebenen anorganischen und organischen Säuren lassen sich auch als Gemische, deren Zusammensetzung optimiert und dem Verwendungszweck angepaßt wird, einsetzen.

2.1.2. Erfindungsgemäß eingesetzte anionische Tenside

Folgende anionischen Tenside werden zusammen mit den unter 2.1.1. definierten Säuresystemen eingesetzt:

- Fettalkoholsulfate, wie z. B. Natriumlaurylsulfat (C_{12}).
- Ethoxylierte Fettalkoholsulfate bzw. Fettalkoholethersulfate (mit 1 bis 100 Ethylenoxidgruppen, bzw. -oxy-ethylengruppen und deren C-substituierte Derivate)
- Fettalkoholetherphosphate mit 1–100-Oxyethylengruppen und deren C-substituierte Derivate.
- Fettalkoholsulfosuccinate
- Fettsäuremethylestersulfonate
- Alkylbenzolsulfonate: Diese Gruppe ist, wie oben beschrieben, mit Al^{3+} - bzw. Fe^{3+} -haltigen Säuresystemen nicht kompatibel.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylketten der oben aufgezählten anionischen Tenside liegt zwischen 8 und 18, schwerpunktmäßig bei C_{10} – C_{14} , hauptsächlich bei C_{12} (Lauryl-Rest).

Als Kation der Tensidanionen fungiert in der Regel Na^+ . Theoretisch sind auch andere Kationen in den Tensid-Salzen möglich, z. B. K^+ , NH_4^+ . Auch freie Sulfonsäuren sind einsetzbar.

2.1.3. Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Reiniger

Die erfindungsgemäß definierten antimikrobiellen sauren Reiniger können überall dort eingesetzt werden, wo es um die simultane Reinigung von Oberflächen, Gefäßen, Maschinen, Rohrsystemen, Gegenständen, Installationen von Krusten, wie z. B. Kalk, Wasserstein, Oxalstein, Bierstein, Urinstein, Weinstein bzw. Belägen aus diesen Materialien mit organischen Beimengungen (Fett, Eiweiß, Kohlenhydraten) und den anhaftenden oder eingelagerten Mikroorganismen wie z. B. Bakterien, Hefen, Pilzen geht.

Diese, parallel ablaufende Beseitigung zweier Klassen von Verschmutzungen wird von den Reinigern nach dem Stand der Technik nicht, oder nur unzureichend ermöglicht.

Typische Einsatzgebiete der neuen Reiniger sind:

- Mikrobizide Entkalkung von Tee- und Kaffeemaschinen (im privaten Haushalt und gewerblichen

Bereich).

— Mikrobizide Entkalkung von Waschmaschinen und Geschirrspülern (privat und gewerblich).

— Mikrobizide Reinigung und Scale-Entfernung in Küche (Spüle) und Bad (Dusche, Wanne, WC, Fliesen).

— Mikrobizide Reinigung und die Entfernung von Kalk bzw. anderen Krusten in Anlagen und Leitungen der Milchwirtschaft, Lebensmittel- und Getränkeindustrie sowie in Schlachthöfen.

— Mikrobizide Reinigung von Bierleitungen in der Brauerei und Gastronomie: Hier — und auch bei dem vorher genannten Einsatzbereich — eignet sich aufgrund seiner Unbedenklichkeit und Geschmacksfreiheit ganz besonders die Verwendung von Natrium-Laurylsulfat in Al^{3+} -haltigen Säuresystemen mit NaHSO_4 , H_2SO_4 , Amidosulfonsäure und organischen Säuren.

— Mikrobizide Kalk (Wasserstein)-Entfernung aus Wasserleitungsrohren in Privathaushalten und Industrie.

— Mikrobizide Reinigung von Kalkrückständen in öffentlichen und privaten Schwimmbädern.

2.1.4. Antimikrobielle saure Lösungen zur Zahnhygiene

Der folgende Einsatzzweck ist nach unserem Wissen völlig neuartig, unabhängig vom verwendeten Reiniger:

Die Dauerreinigung von Zahnbürsten

Zahnbürsten werden zwar nach ihrer Benutzung oberflächlich mit Wasser gereinigt, jedoch im feuchten Zustand an der Luft aufbewahrt. Bis zum Trocknen, werden die noch an den Borsten anhaftenden Beläge zu einer starken Vermehrung von Mikroorganismen (aus der Mundflora und der Außenluft) führen, so daß bei erneuter Benutzung eine entsprechend stark verkeimte Zahnbürste eingesetzt wird.

Die ständige Neu- und Weiterverkeimung der Zahnbürste ist einer zuverlässigen Mundhygiene nicht zuträglich.

Dieses Problem wird dadurch gelöst, daß die Zahnbürste, die Interdentalbürste und gegebenenfalls auch Zahnseide in einer Lösung aus antimikrobiellem saurem Reiniger aufbewahrt wird. Sauer deswegen, weil auf der Zahnbürste immer Kalkrückstände aus dem Leitungswasser, aber auch aus Zahnpasten zurückbleiben, und beseitigt werden müssen.

Besonders geeignet sind Säuresysteme, die Natriumlaurylsulfat in einer langzeitstabilen Rezeptur verwenden. Natriumlaurylsulfat wird ohnehin ausgiebig in Zahnpasten eingesetzt, ist völlig unbedenklich und geschmacksfrei.

Vor der Wiederbenutzung der in der antimikrobiellen sauren Aufbewahrungslösung gelagerten Zahnbürste genügt ein kurzes Abspülen unter fließendem Wasser. Die so vorbehandelte Zahnbürste bzw. das Zahnpflegesystem ist immer keimfrei!

Auch herausnehmbare Zahnprothesen, Teilprothesen können in diesen erfindungsgemäßen Lösungen aufbewahrt und gleichzeitig gereinigt und desinfiziert werden, z. B. über Nacht.

2.2. Allgemeine Beschreibung der erfindungsgemäßen Mittel

In Abhängigkeit der Komponenten lassen sich flüssi-

ge mikrobizide saure Reiniger oder auch feste Mischungen entwickeln.

Flüssige Produkte

Generell können hier alle Mischungen, die in fester Form möglich sind, auch in gelöster, flüssiger Form hergestellt werden, daneben natürlich alle Reiniger, die auch flüssige Komponenten, z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure usw. enthalten sollen.

Feste Produkte

Feste, meist pulverförmige Reinigungsgemische enthalten beispielsweise Aluminiumsulfat plus kristalline organische Säuren, z. B. Citronensäure, Weinsäure.

Weitere mögliche Gemische können Amidosulfonsäure plus Citronensäure oder auch Aluminiumsulfat plus Citronensäure plus Amidosulfonsäure beinhalten.

Die anionischen Tenside werden als pulverförmige Natriumsalze beigemischt.

In Al^{3+} - bzw. Fe^{3+} -haltigen Produkten sind außer Alkylbenzolsulfonaten alle anderen genannten anionischen Tenside als Rezepturbestandteil einsetzbar. Bei Al^{3+} - oder Fe^{3+} -freien Varianten bestehen bezüglich der Tenside keine Beschränkungen.

In Anwendungs- und Lagerversuchen hat sich gezeigt, daß die hydrolyselabilen Alkylsulfate, z. B. das Natriumlaurylsulfat, in Lösungen, die als anorganische Anionen nur Amidosulfonat, Sulfat oder Hydrogensulfat enthalten, besonders gegen Hydrolyse stabilisiert sind, selbst über Monate und Jahre.

Folgende allgemein formulierte Gemische erwiesen sich in Lösung als besonders stabil: z. B.

- Aluminiumsulfat, Citronensäure und Na-Laurylsulfat.
- H_2SO_4 oder $NaHSO_4$, Citronensäure und Na-Laurylsulfat.
- Aluminiumsulfat und H_2SO_4 , Citronensäure und Laurylsulfat.
- Amidosulfonsäure, Aluminiumsulfat und Citronensäure (u.v.a.)

Alkylarylsulfonate sind in Al^{3+} -freien Säuresystemen ohnehin recht stabil, z. B. in Mischungen aus anorganischen Säuren und organischen Säuren.

Die Konzentrationen der Produktkomponenten erreichen im Produkt (meist flüssiges oder festes Konzentrat) folgende Werte:

Säuresystem: zus. 5 — fast 100%, vorzugsweise zus. 10—50%

Anionisches Tensid (als Na-Salz): 0,01 bis 20%, vorzugsweise 0,05 bis 5%

Bei der Anwendung werden folgende Konzentrationen eingesetzt:

Säuresystem: zus. 1—30%, vorzugsweise 5—15%

Anionisches Tensid: 0,02—5,0%, vorzugsweise 0,025—1,0%

Die Anwendung findet praktisch immer durch Auflösung bzw. Mischung des Konzentrates in Leitungswas-

ser statt. Die Rezepturen aller erfindungsgemäßen antimikrobiellen sauren Reiniger sind dadurch gekennzeichnet, daß sie im Produkt und in der Anwendung als klare Lösungen vorliegen.

Neben den bereits beschriebenen Komponenten können nach dem Stand der Technik weitere Rezepturkomponenten eingebaut werden, z. B.

- nichtionogene Tenside
- Verdicker
- Farbstoffe
- Aromastoffe
- organische Lösungsmittel, z. B. Alkohole
- Korrosionsinhibitoren.

Die nach dem Stand der Technik möglichen Applikationsformen schließen folgende Zubereitungen ein:

- wäßrige oder wäßrigorganische Lösungen oder Suspensionen
- Gele, Pasten
- lösungsmittelfreie feste Formen wie Pulvergemische; oder gepreßte Formen wie Tabletten, Granulate, Pellets, Extrudate, Agglomerate usw.
- Mehrkomponenten-Produkte, bei der z. B. eine Komponente in flüssiger Form, die andere in fester Form vorliegt.

Selbstverständlich sind auch flüssige oder feste Reinigungssysteme denkbar und realisierbar, bei denen mehr als ein Säuresystem mit mehr als einem anionischen Tensid gemischt werden können, falls die einzelnen Komponenten miteinander kompatibel sind.

3. Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel und Verfahren

Aus der neuartigen Formulierung der antimikrobiellen sauren Reiniger und deren Anwendung resultieren gegenüber Mitteln und Verfahren des Standes der Technik eine Reihe von Verbesserungen und Vorteilen:

- Die antimikrobielle Kalk- und Krusten- bzw. Belagauflösung schafft besonders hygienische Verhältnisse.
- Die partikelfreien Produkt- und Anwendungslösungen ohne ungelöste Bestandteile tragen zu besserer Reinigung ohne Rückstände bei.
- Sulfatreiche Zubereitungen ermöglichen eine stark verbesserte Langzeitstabilität von Fettalkohol- oder Alkylsulfaten, auch ethoxylierten Alkylsulfaten, in saurer Lösung.
- Bei den Al^{3+} bzw. Fe^{3+} -haltigen Varianten wird ein Wirkungssynergismus durch Zusammenwirken der M^{3+} -Ionen und der sauren, anionentensidhaltigen Lösung erreicht.
- Alle Rezepturen zeichnen sich durch funktional optimierte Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten, insbesondere des Säuresystems aus.
- Die Säuresysteme sind in ihrer Zusammensetzung auf optimale Auflösung von Kalk und anderen Krusten optimiert.
- Produktvarianten mit Natriumlaurylsulfat erweisen sich als toxikologisch unbedenklich, rückstandsfrei und geschmacksneutral. Sie sind daher besonders für Anwendungen im Lebensmittel- und Getränkebereich und im Mund- und Zahnhygienebereich prädestiniert.

- Bei bestimmten Mischungen werden auch ohne Verdicker höherviskose, klare Lösungen erzeugt.
- Bei optimierten Rezepturen bleiben alle Verdünnungsstufen klar, was z. B. beim Nachspülen eine rückstandsfreie Reinigung garantiert.

4. Spezielle Beispiele für erfindungsgemäße antimikrobielle saure Reiniger-Systeme

Stellvertretend für viele weitere Produktformulierungen seien eine Reihe von Rezepturen aufgeführt.

4.1. Al^{3+} -haltige Reinigerlösungen

- 1) Aluminiumsulfat ($18 H_2O$) 5–20% und 0,02–15% Na-Laurylsulfat ergeben eine klare wäßrige Lösung.
- 2) Aluminiumsulfat ($18 H_2O$) und Amidosulfonsäure (50 : 50), 5–20% und 0,025–5,0% Na-Laurylsulfat lösen sich klar in Wasser.
- 3) Aluminiumsulfat ($18 H_2O$) und Citronensäure (H_2O) 35 : 65, 10–50% lösen 0,025 bis 10% Na-Laurylsulfat zu einer klaren Lösung.
- 4) Aluminiumchlorid ($6 H_2O$) und Citronensäure (H_2O), 50 : 50, Konzentration 10–50%, lösen 0,1 bis 10% Na-Laurylsulfat unter Bildung einer viskosen, klaren Lösung.
- 5) Aluminiumsulfat ($18 H_2O$) und Citronensäure (H_2O) im Gewichtsverhältnis 35 : 65 werden 1 : 1 mit Amidosulfonsäure gemischt. 1,25–20% dieser Säure lösen 1,0–10% Na-Laurylsulfat zu einer klaren Lösung.

4.2. A^{3+} -freie Reinigerlösungen

- 1) 1,25 bis 20% Schwefelsäure lösen 0,025–10,0% Na-Laurylsulfat, zu einer klaren Lösung.
- 2) In 1,25 bis 2,5% Schwefelsäure lösen sich 0,025–5,0% Na-Laurylbenzolsulfonat klar auf.
- 3) In 1,25 bis 10,0% Amidosulfonsäure werden 0,025–5,0% Na-Laurylsulfat oder 0,025–5,0% Laurylbenzolsulfonat klar gelöst.
- 4) In 1,25 bis 20% Mischungen aus Schwefelsäure plus Citronensäure (H_2O), 20 : 80, oder Citronensäure (H_2O) und Amidosulfonsäure 50 : 50 lösen sich klar: 0,025–10% Na-Laurylsulfat oder, 0,025–10% Na-Laurylethersulfat oder, 0,025–10% Na-Laurylbenzolsulfonat.
- 5) 1–20%ige Citronensäure (H_2O) lösen klar 0,025–10% Na-Laurylethersulfat.
- 6) 1,25–20%ige Glycolsäure ergeben mit 0,25–10% Na-Laurylsulfat und/oder 0,5–10% Na-Laurylbenzolsulfonat klare, teilweise verdickte Lösungen.

4.3. Beispiele für feste Reinigergemische (die Mischungsverhältnisse werden dem Spezialfall angepaßt, ebenso die Dosierung in der Anwendungslösung)

- 1) Citronensäure (H_2O), Amidosulfonsäure und Na-Laurylsulfat oder Na-Laurylbenzolsulfonat.
- 2) Citronensäure (H_2O), $NaHSO_4 \cdot xH_2O$ und Na-Laurylsulfat oder Na-Laurylbenzolsulfonat.
- 3) Citronensäure (H_2O) + $NaHSO_4 \cdot xH_2O$ + Amidosulfonsäure und Na-Laurylsulfat oder Na-Laurylbenzolsulfonat oder Na-Laurylethersulfat.
- 4) Citronensäure (H_2O) + Aluminiumsulfat ($18 H_2O$) und Na-Laurylsulfat oder Na-Laurylethersulfat.
- 5) Citronensäure (H_2O) + Aluminiumsulfat ($18 H_2O$)

+ Amidosulfonsäure und Na-Laurylsulfat oder Na-Laurylethersulfat.

6) Mischungen 1–5, wobei die Citronensäure durch Weinsäure ersetzt wird.

Patentansprüche

1. Antimikrobielle, saure Reiniger, die aufgrund ihrer Zusammensetzung zur gleichzeitigen Entfernung von Krusten, Belägen und Verunreinigungen durch Mikroorganismen geeignet sind, enthaltend:

- a) Ein Säuresystem, bestehend aus Al^{3+} , Fe^{3+} -Salzen, anorganischen Säuren, organischen Säuren, einzeln oder kombiniert, und
- b) ein oder mehrere anionische Tenside.

2. Antimikrobielle, saure Reiniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Al^{3+} , Fe^{3+} -Salze einzeln oder kombiniert eingesetzt werden:

$AlX_3 \cdot yH_2O$, $FeX_3 \cdot yH_2O$ mit $X =$ Chlorid, Nitrat, Hydrogensulfat, Amidosulfonat und $Al_2(X)_3 \cdot yH_2O$, $Fe_2(X)_3 \cdot yH_2O$ mit $X =$ Sulfat. Y kann zwischen 0 und 18 alle Werte annehmen.

3. Antimikrobielle, saure Reiniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende anorganischen Säuren allein oder in Kombination enthalten:

Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfat, Amidosulfonsäure, Phosphorsäure (H_3PO_4), Phosphonsäure (H_3PO_3) und Phosphinsäure (H_3PO_2).

4. Antimikrobielle, saure Reiniger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie folgende organische Säuren allein oder in Kombination enthalten:

Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Traubensäure, Oxalsäure, Zuckersäuren (Mono- und Dicarbonsäuren von Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen), organische Phosphonsäuren (z. B. 2-Phosphonobutan-1,2,4-Tricarbonsäure; 1-Hydroxyäthan-1,1-Dimethylenphosphonsäure u. a.).

5. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als anionische Tenside die Salze (mit Na^+ und anderen Kationen) oder die freien Säuren der

- Fettalkoholsulfate
- ethoxylierten Fettalkoholsulfate bzw. Fettalkoholethersulfate (mit 1 bis 100 Äthylenoxidgruppen bzw. Oxyethylengruppen und deren C-substituierte Derivate.
- Fettalkoholetherphosphate mit 1 bis 100 Oxyethylengruppen und deren C-substituierte Derivate.
- Fettalkoholsulfosuccinate
- Fettsäuremethylestersulfonate
- Alkylbenzolsulfonate

einzeln oder in Kombination verwendet werden.

6. Antimikrobielle, saure Reiniger, nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den nach Anspruch 5 definierten anionischen Tensiden Alkylgruppen mit 8 bis 18 C-Atomen, schwerpunktmäßig mit 10 bis 14 C-Atomen, insbesondere mit 12 C-Atomen (Lauryl-Rest) vorliegen.

7. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuresystem folgende Kombinationen aus den unter den Ansprüchen 2 bis 4 definierten Säuretypen enthalten sind:

- Al^{3+} , Fe^{3+} -Salze und anorganische Säuren,

- Al^{3+} , Fe^{3+} -Salze und organische Säuren,
 - Al^{3+} , Fe^{3+} -Salze und anorganische und organische Säuren,
 - Anorganische und organische Säuren.
8. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere folgende Säuresysteme enthalten sind:
- Aluminiumsulfat und Citronensäure im Mischungsverhältnis 40 : 60 bis 10 : 90
 - Schwefelsäure und Citronensäure im Mischungsverhältnis 40 : 60 bis 5 : 95
 - Natriumhydrogensulfat und Citronensäure im Mischungsverhältnis 40 : 60 bis 10 : 90
 - Aluminiumsulfat und Amidosulfonsäure im Mischungsverhältnis 60 : 40 bis 10 : 90
 - Amidosulfonsäure und Aluminiumsulfat und Citronensäure im Mischungsverhältnis 10 : 50 : 40 bis 10 : 20 : 70 bis hin zu 70 : 15 : 15 bis 70 : 7 : 23
 - Amidosulfonsäure und Citronensäure im Mischungsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10
 - Amidosulfonsäure und Natriumhydrogensulfat und Citronensäure im Mischungsverhältnis 10 : 50 : 40 bis 10 : 20 : 70 bis hin zu 70 : 15 : 15 bis 70 : 7 : 23
9. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Al^{3+} , Fe^{3+} -freien Säuresystemen alle nach Anspruch 5 definierten anionischen Tenside eingesetzt werden können.
10. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Al^{3+} , Fe^{3+} -haltigen Säuresystemen alle nach Anspruch 5 definierten anionischen Tenside außer den Alkylbenzolsulfonaten enthalten sein können.
11. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 10, gekennzeichnet durch eine besonders ausgeprägte Lagerstabilität, wenn als anorganische Anionen der Säuresysteme nur Amidosulfonat, Sulfat, Hydrogensulfat einzeln oder kombiniert enthalten sind und als anionische Tenside nur Fettalkoholsulfate und deren ethoxylierte Derivate verwendet werden.
12. Antimikrobielle, saure Reinigerlösungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt Natriumlaurylsulfat als anionisches Tensid eingesetzt wird.
13. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als klare flüssige Lösungen oder Konzentrate vorliegen, die nach dem Verdünnen klare Anwendungslösungen ergeben.
14. Antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form fester Zubereitungen, bevorzugt in Form pulverförmiger Gemische vorliegen, die nach ihrer Auflösung klare Anwendungslösungen ergeben.
15. Antimikrobielle, saure Reiniger gemäß der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als flüssige oder feste Zubereitungen 5—99%, vorzugsweise 10—50% an dem Säuresystem enthalten und 0,01—20%, vorzugsweise 0,025—5,0% an anionischem Tensidsystem enthalten.
16. Antimikrobielle, saure Reiniger gemäß der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ihre praktischen Anwendungslösungen 1—30%, vorzugsweise 5—15% an dem Säuresystem enthalten und 0,02—5,0%, vorzugsweise 0,025—1,0% an an-

ionischem Tensidsystem enthalten.

17. Verwendung der antimikrobiellen, sauren Reiniger gemäß der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese in verdünnter Form zur permanenten Reinigung, Desinfektion und Aufbewahrung von Zahnbürsten, Interdentalbürsten, Zahnseide, aber auch von herausnehmbaren Zahnprothesen, Teilprothesen eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt antimikrobielle, saure Reiniger nach den Ansprüchen 11 und 12 eingesetzt werden.

19. Verwendung der antimikrobiellen, sauren Reiniger nach den Ansprüchen 1 bis 16 zur Reinigung von Getränke- und Bierleitungen in dem Brauergewerbe und in der Gastronomie.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt antimikrobielle Reiniger nach den Ansprüchen 11 und 12 eingesetzt werden.

21. Anwendung der antimikrobiellen, sauren Reiniger gemäß der Ansprüche 1 bis 16 für folgende Reinigungsverfahren:

- Mikrobizide Entkalkung von Tee- und Kaffeemaschinen, Waschmaschinen und Geschirrspülern im privaten und gewerblichen Bereich.

- Mikrobizide Reinigung und Kalkbelagentfernung in Küchen, Bädern, WC's im privaten und gewerblichen Bereich.

- Mikrobizide Reinigung und Entfernung von Kalk, Krusten und Belägen in Gebäuden, Anlagen und Leitungen der Milchwirtschaft, Lebensmittel- und Getränkeindustrie sowie in Molkereien und Schlachthöfen.

- Antimikrobielle Kalk- bzw. Wasserstein-Entfernung, -Auflösung aus Wasserleitungsrohren im privaten und gewerblichen Bereich.

- Antimikrobielle, besonders antifungale Reinigung von Kalkrückständen und kalkhaltigen Oberflächenbelägen in Schwimmbädern.